第29卷 第3期
2015年3月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 29 No. 3
March 2015

循环热处理对Ti-V微合金钢组织和力学性能的影响

吕 政[1] 任学平[1] 李志宏[2] 计 霞[1] 卢子明[1]

1. 北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083
2. 四川工程职业技术学院 德阳 618000

摘 要 研究了循环热处理对Ti-V微合金钢组织和力学性能的影响。根据显微组织观察结果对各个循环次数的试验钢晶粒尺寸进行统计和计算, 并结合SEM二次电子像揭示了试验钢在循环热处理过程中的组织演变规律, 进而解释了晶粒细化机制; 对试验钢进行TEM实验, 观察了沉淀相粒子的尺寸、成分随循环次数的变化规律。并对不同循环次数下的试验钢进行了室温抗拉强度和冲击韧性实验。结果表明, Ti-V微合金钢的平均晶粒尺寸随着循环次数的增加持续减小(至第7次循环); 受复杂碳化物平均尺寸的影响, 抗拉强度 R_m 随着循环次数的增加逐渐降低(自第1次循环开始); 而冲击吸收功 A_{KU} 则因平均晶粒尺寸和先共析铁素体比例的共同影响, 随循环次数的增加先升高后降低, 并在第3次循环时达到最大。

关键词 金属材料, 循环热处理, Ti-V微合金钢, 晶粒细化, 复杂碳化物, 力学性能

分类号 TG142 文章编号 1005-3093(2015)03-0227-08

Effect of Cyclic Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Ti-V Microalloyed Steel

LV Zheng[1] REN Xueping[1*] LI Zhihong[2] JI Xia[1] LU Ziming[1]

1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2. Sichuan Engineering Technical College, Deyang 618000, China

Manuscript received January 23, 2014; in revised form December 2, 2014.

*To whom correspondence should be addressed, Tel: (010)82376475, E-mail: rxp33@ustb.edu.cn

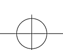
ABSTRACT Effect of cyclic heat treatment on microstructure and mechanical properties of a Ti-V microalloyed steel was investigated. Therefore, the metallographic microstructure of the steels after heat treatment for each cycle was succesively examined and the relevant grain size was statistically determined; the cyclically heat-treated steels were also examined by means of SEM and TEM in order to reveal the microstructural evolution and the variations of average size and composition of precipitates in the steels with the increasing cycle number; while their tensile strength and toughness were measured. The results show that with the increasing cycle number, the average grain size of the steels decreases continuously. For mechanical properties, R_m has the same regularity due to the increase of mean size of the complex carbide with cycle numbers, while the A_{KU} initially increases and thereafter decreases as a result of the joint influence of the average grain size and the proportion of proeutectoid ferrite.

KEY WORDS metallic materials, cyclic heat treatment, Ti-V microalloyed steel, grain refinement, complex carbides, mechanical properties

在调质钢内有精细、弥散的铁素体-渗碳体混合物, 因此其屈服强度与韧性有比较好的配合[1]。若先奥氏体晶粒更加细小, 则调质钢的屈服强度和韧性会更高。先奥氏体细化的一个有效方法就是温度循环, 即对钢进行循环往复的加热和冷却[2]。各种各样的组织转变及其对过程动力学及材料性能的影响充分体现了循环热处理技术的潜力[3], 因此基于调质处理的循环热处理工艺能在很大程度上提高材料的综合力学性能。循环热处理的优势, 是可在不进行热加工的基础上只用热处理实现晶粒细化, 减少实验困难和成本花费[4]。

基于微合金化元素, 两种技术路线被视为能获得所需要的力学性能: 奥氏体晶粒细化和沉淀

2014年1月23日收到初稿; 2014年12月2日收到修改稿。
本文联系人: 任学平, 教授



强化[5]。因此对于无变形历史的Ti-V微合金钢，一定要着重考虑调质处理对沉淀相粒子的类型、数量和尺寸的影响。选择适当的循环温度和时间，既保证有足够多的合金元素固溶从而确保回火后的弥散析出效果，也能避免因沉淀相粒子的粗化而导致其对位错钉扎作用的降低。以往关于微合金钢的研究工作主要集中在碳氮化物的沉淀过程，动态再结晶行为以及在变形过程中的组织演变等方面[6-8]，本文针对Ti-V微合金钢进行了循环热处理的研究。

传统的循环调质热处理工艺，采用的是预处理+连续的调质处理。这种工艺方法操作较复杂，主要体现在热处理温度的交替变换而导致的所需设备和实际操作次数的增加。本文进行的循环调质热处理工艺，采用的是预处理+连续淬火+最终回火。该方法在所需设备和实际操作次数方面较传统工艺明显减少，且更为省时。本文研究Ti-V微合金钢在循环热处理过程中材料的组织演变规律和晶粒细化机制，并分析力学性能随循环次数的变化规律和原因。

1 实验方法

试验用Ti-V微合金钢的主要成分，列于表1。铸锭材料的原始抗拉强度R_m≈700 MPa，冲击吸收功A_{KU}≈120 J。试验用金相试样尺寸为10 mm×10 mm×15 mm，由线切割从锭子上切下，经不同循环次数的热处理后用来观察晶粒尺寸和相应组织。为研究力学性能，另切取若干拉伸试样毛坯和冲击试样毛坯，经不同循环次数的热处理后精加工成标距长度25 mm的R7标准拉伸试样(d_0=5 mm, L_0=5d_0)和标准夏比U型缺口冲击试样(10 mm×10 mm×55 mm)。试样标准分别参照GB/T228-2010和GB/T229-2007。

试验设计的循环热处理工艺路线如图1所示，循环次数分别为0次，1次，2次，3次，4次和7次。整个工艺路线分为3个阶段：预处理，连续淬火和最终回火。其中预处理过程为高温固溶(960℃, 30 min)+短时正火(960℃, 5 min)，随后的循环过程包含与当前循环次数所对应的相同次数的短时连续淬火(870℃, 5 min)，最后以一道回火(570℃, 40 min)结束。除了预处理过程中的正火需要空冷(AC)外，其他的冷却方式均为油冷(OC)。

将热处理后的金相试样打磨和抛光，一部分用饱和苦味酸水溶液在60℃恒温水浴下侵蚀以显示其晶界，剩余试样用4%硝酸酒精侵蚀以显示其当前组织。试验钢晶界和组织的观察在ZEISS Ax-ioCamMR5光学显微镜下进行。使用Image-Pro Plus软件对晶粒尺寸进行计算和统计。为了研究晶粒细化机制，将侵蚀过的试样在ZEISS ULTRA 55热场发射扫描电镜(field-emission SEM)下观察各个循环次数下材料的组织特征。对各个循环次数下的试样进行TEM观察，仪器的型号为JEM-2000FX，加速电压160 kV；辅以能谱(EDS)对沉淀相粒子进行成分检测，仪器的型号NORAN-VOYAGER。为了研究材料力学性能随循环次数的变化规律，在CMT4105材料拉伸试验机和ZBC2452-B摆锤式冲击试验机上对试验钢进行常温拉伸实验和常温冲击韧性实验。

2 结果和讨论

2.1 晶粒细化及其机制

预处理样品和不同循环次数样品的晶粒形貌，如图2和图3所示。固溶处理后试验钢的晶粒较为

表1 试验用Ti-V微合金钢主要化学成分(质量分数, %)

Table 1 Composition analysis of tested steels (mass fraction, %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	V	Ti
0.34	0.26	0.74	0.0080	0.0055	0.25	0.30	0.0090	0.020	0.044

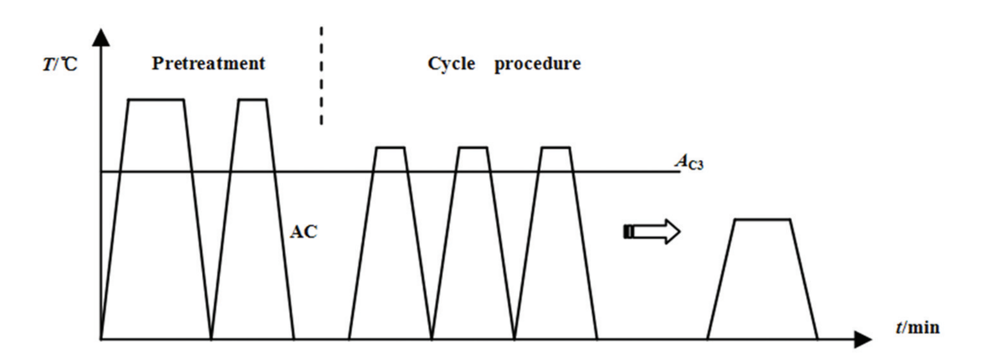


图1 循环热处理工艺路线

Fig.1 Cyclic heat treatment route used in the study

粗大(≈25 μm), 且晶粒尺寸不均匀程度较高(图2a)。微合金钢的奥氏体晶粒大小控制, 主要是基于Zener的“第二相粒子钉扎晶界模型”及其各种修正模型[9]。造成这种现象的原因是, 由于长时间的高

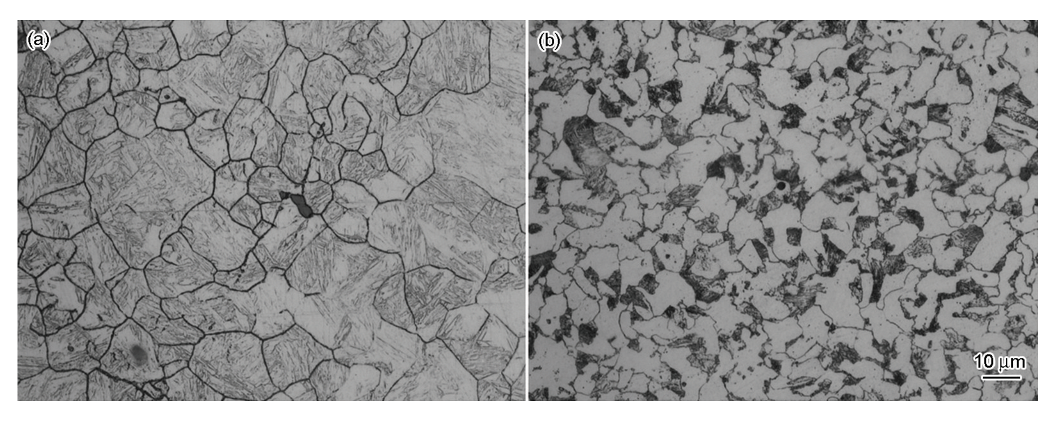


图2 固溶处理和固溶处理+正火试样的晶粒形貌

Fig.2 Grain morphology of pretreated specimen (a) solution treatment, (b) solution treatment and normalizing

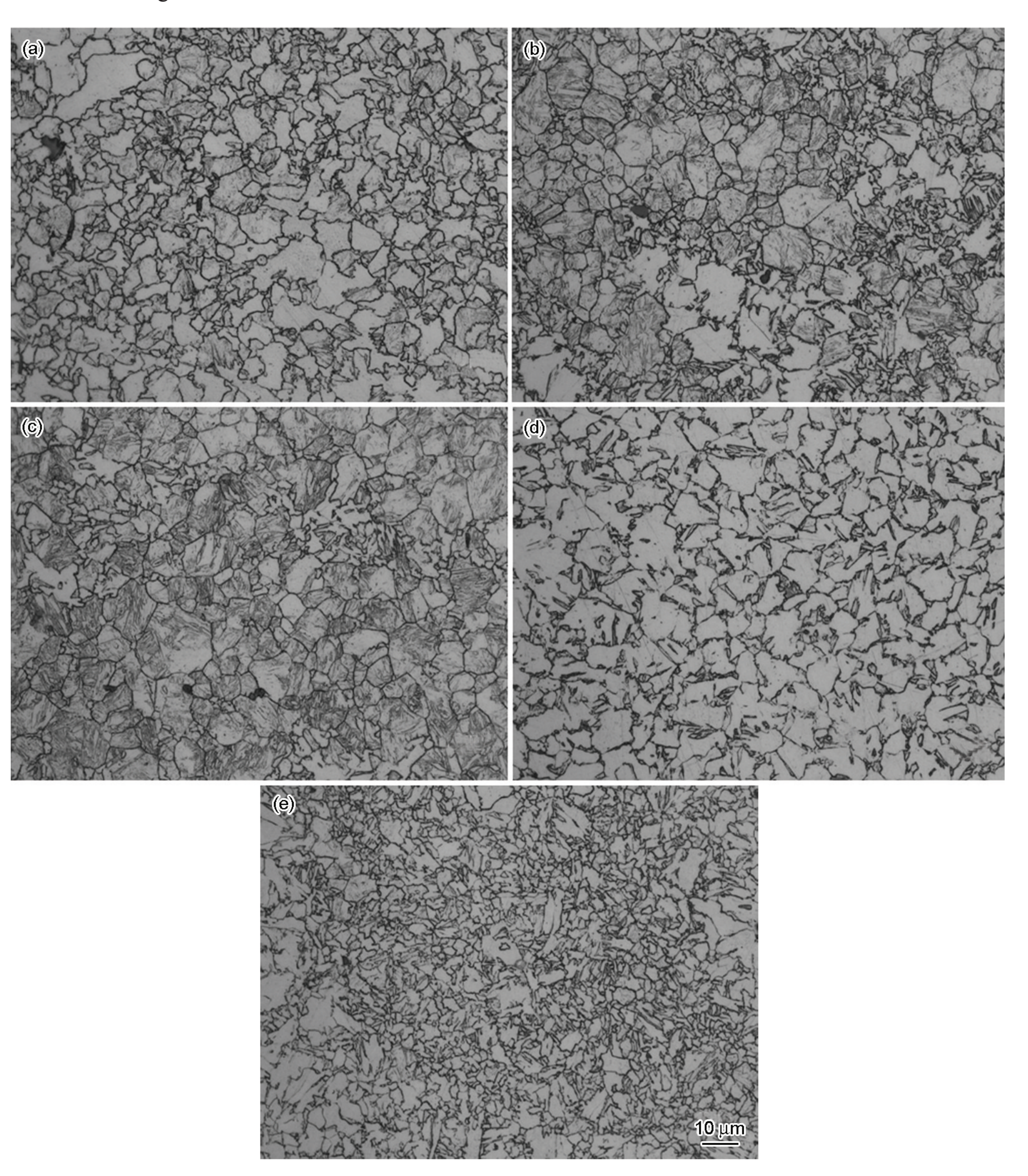


图3 不同循环次数试样下的晶粒形貌

Fig.3 Grain morphology of cyclically heat treated specimens (a)1-cycle; (b) 2-cycle; (c) 3-cycle; (d) 4-cycle; (e) 7-cycle

温固溶, 部分沉淀相粒子可能发生了熟化长大致使其对晶界的钉扎能力降低, 摆脱钉扎的孤立晶粒开始消耗周围细晶而迅速粗化(从图2a可以看出粗晶周围有细晶环绕), 即不正常长大; 随着保温时间延长粗晶越来越大, 细晶越来越小, 因此晶粒尺寸不均匀程度很大。再对固溶处理后的试样进行正火(预处理结束), 试验钢晶粒尺寸约为9.4 μm, 较之前显著降低(图2b)。其原因是, 正火过程属于扩散转变, 能细化组织。在第1次循环完成后, 晶粒尺寸进一步降低至7.3 μm。随着循环的继续晶粒尺寸大体呈线性减小, 第7次循环后晶粒尺寸达到4.6 μm(图3a-e)。试验钢平均晶粒尺寸随循环次数的总体变化趋势, 如图4所示。

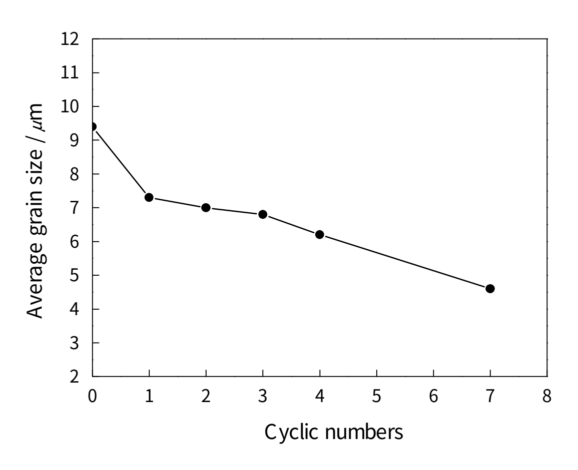


图4 平均晶粒尺寸随着循环次数的变化趋势

Fig.4 Variation of average grain size with cyclic numbers

值得注意的是, 由于试验钢无任何变形历史, 最终回火(570℃, 40 min)不会对试验钢在连续淬火后得到的晶粒尺寸产生影响(即最终回火不会引起试验钢的再结晶)。因此, 为了研究晶粒细化机制, 本文针对不同循环次数的连续淬火试样进行SEM实验以观察其组织演变, 如图5所示。

0次循环(预处理): 由于预处理过程以正火结束, 且试验钢为亚共析钢, 此时的组织为先共析铁素

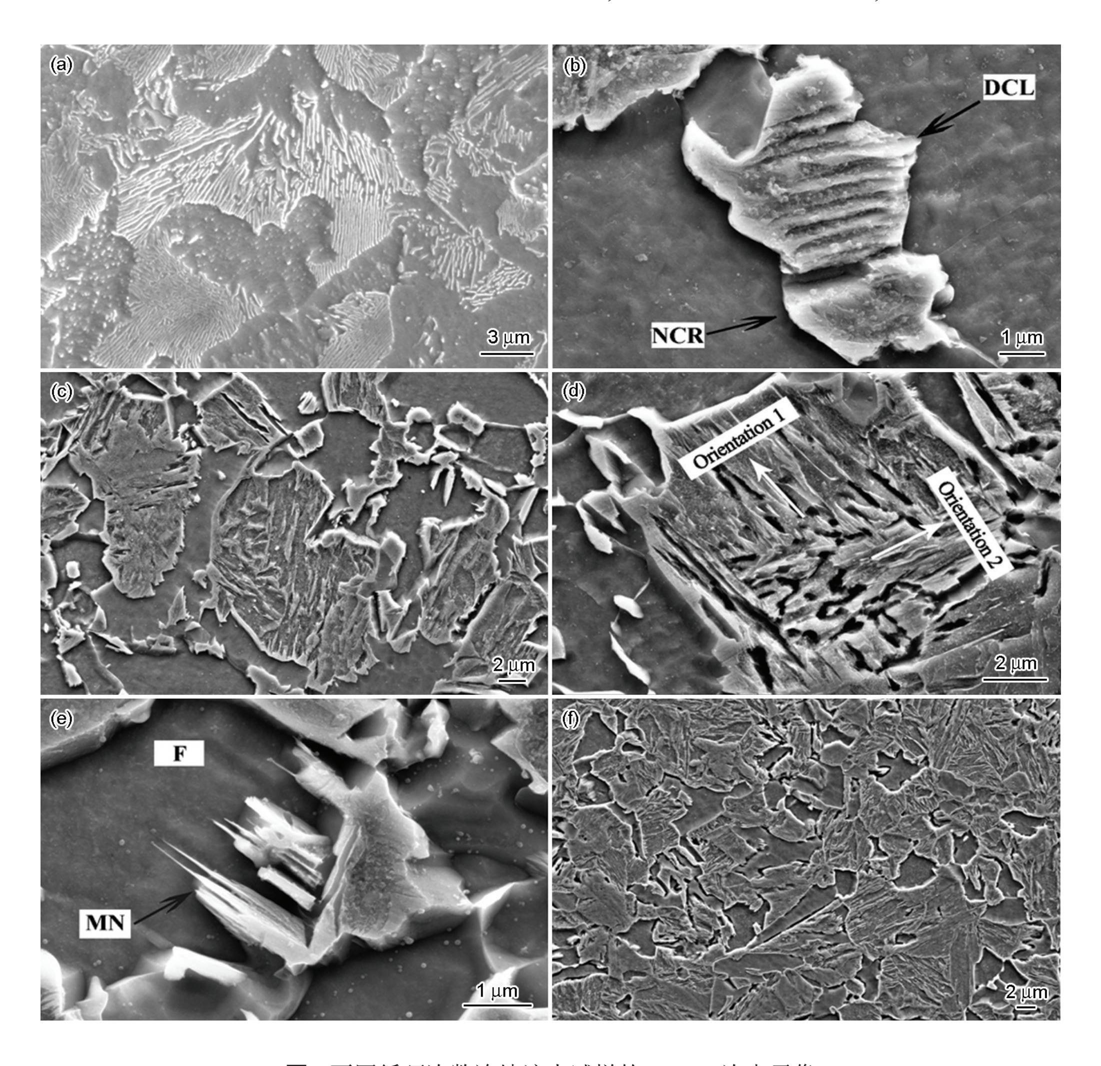
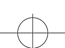


图5 不同循环次数连续淬火试样的SEM二次电子像

Fig.5 SEM images of specimens subjected to different heat treatment cycles without being tempered (a) pretreated (0-cycle); (b)1-cycle, DCL: dissolving cementite lamellae, NCR: no-cementite region; (c) 2-cycle; (d) 3-cycle; (e) 4-cycle, F: ferrite, MN: martensite needles; (f) 7-cycle



体(图中黑色区域)和片层相间的珠光体(图5a)。相对于铁素体, 奥氏体相富碳。本工作中正火的目的, 一方面是将奥氏体的形核生长区域限制在珠光体区域中(正火组织中的碳主要以渗碳体片层的形式存在于珠光体中), 从而细化了奥氏体晶粒。另一方面, 相较于无扩散转变的淬火过程, 在正火过程中发生的扩散转变能够使合金元素得到一定程度扩散, 提高了组织均匀性。

1次循环: 从图5b可见, 在第1次循环的淬火保温过程中发生了渗碳体片层的溶解。加热温度刚刚高于A_{C3}, 保温时间不超过5 min, 都是为了防止渗碳体片层的过快溶解, 使原珠光体区域的固溶碳浓度保持在较低水平, 防止奥氏体晶粒的过快生长。同时, 未完全溶解的渗碳体层片还可阻碍奥氏体晶粒的长大[10]。

2次循环: 在第2次循环中新生奥氏体开始大量形核生长, 但是新生奥氏体的形核和生长仅仅局限于原珠光体区域内。一个真实的片层珠光体结构从来不是完美的: 缺陷富集的高曲率区域, 如扭结、条纹、孔洞、裂缝和终端, 常常存在于渗碳体片层[11]。这些高曲率的区域拥有高的化学势, 因此渗碳体片层在这些缺陷处会首先发生溶解。无疑, 渗碳体片层终端(与珠光体边界相接)作为存在最多的缺陷, 在淬火保温过程中首先发生溶解, 因此该区域相对之下富碳。另外, 借助珠光体边界作为形核位置, 该处会优先发生奥氏体的形核长大, 这可由图5c中的片状马氏体生长位置可以看出。当然, 内部其他的缺陷位置同样给奥氏体的形核生长提供了可能。

3次循环: 在第3次循环中, 更多的新生奥氏体在原珠光体区域内形核生长。但是随着区域内奥氏体数量的增多, 由其冷却而迅速生长的不同位向的马氏体簇(如图5d中的Orientation1和Orientation2)发生交错碰撞, 使马氏体簇根部破碎而产生大量的组织缺陷。作为高能量区域, 这些组织缺陷为下一次循环提供更多的形核地点, 促进了原珠光体区域内奥氏体晶粒的进一步细化。

4次循环-7次循环: 在第4次循环前, 晶粒细化主要集中在原珠光体区域, 即局部细化。从第四次循环开始, 部分奥氏体晶粒开始从原珠光体边界向铁素体基体生长, 这可从图5e中马氏体针(MN)的生长方式可以看出。这样就导致了材料晶粒尺寸的整体细化, 也造成了试验钢中铁素体相比例的不断减小。相比于预处理试样(图5a), 第7次循环后试验钢中铁素体相所占比例变得极少(图5f)。

另值得注意的是, 由于沉淀相粒子的钉扎使微合金钢中存在由不正常长大的粗晶和逐渐被消耗的细晶组成的“双相结构”(图2a), 再加之循环热处理过程中细小晶粒的不断的形核生长(图3), 致使试验钢中存在一定程度的晶粒尺寸不均匀性。这里引入RD(relative differences), 以表征试验钢的晶粒尺寸相对差[5, 12]。RD的计算方法如式(1)和(2)所示。其中$GS_{abnormal}$表示不正常长大晶粒的平均尺寸, σ是计算GS值(平均晶粒尺寸)时统计的所有奥氏体晶粒尺寸的标准差。若统计的晶粒尺寸中只有很少满足式(1), 则取其中最大值作为$GS_{abnormal}$。

$$GS_{abnormal} = GS + 2\sigma \quad (1)$$

$$RD = \frac{GS_{abnormal} - GS}{GS} \quad (2)$$

从式(2)易知, RD越接近于0其晶粒尺寸均匀性越好。表2给出了不同循环次数下试验钢的RD值。可以看出, 试验钢在经过不同循环次数的热处理后均存在较大程度的晶粒尺寸不均匀性(RD值均接近于1或超过1)。但是与此同时, RD值随着循环次数的增加没有呈现出明显规律, 除了0次和7次循环试验钢的RD值相对偏小以外, 1-4次循环的RD值基本保持在同一水平。

2.2 沉淀相分析

由表1可知, 试验钢在原始状态下可能存在的沉淀相粒子为Ti(C, N)和V(C, N)。沉淀相粒子的形成分为三个阶段[13]: 阶段Ⅰ在液相中和凝固过程中形成, 阶段Ⅱ在固溶处理后或热变形过程中的奥氏体中形成, 阶段Ⅲ是在奥氏体向铁素体相变过程中形成的。根据Nagata等在文献[14]中提出的溶度积曲线, 并结合沉淀相粒子的析出顺序和各元素在试验钢中的含量(表1), 绝大部分的TiN会在奥氏体中析出, 故而其他类型的沉淀相也会在固相中析出。因此本工作不考虑液相中形成的沉淀相粒子——这类粒子不仅体积分数很小而且十分稳定、尺寸很大,

表2 试验钢在不同循环次数下的晶粒尺寸相对差(RD值)

Table 2 The value of RD for different cyclic numbers

Cyclic numbers	Value of RD (relative differences)
0 (pretreated condition)	0.8477
1	1.2463
2	1.3156
3	1.2614
4	1.3092
5	1.0376

不能对晶界及位错起到有效的钉扎作用[13]。

根据 Taylor 和 Narita 提出的溶度积公式[15-17]以及有效 Ti 含量公式, 即方程(3)-(7), 可计算出原始试验钢中 TiN, TiC, VC 在奥氏体中的溶解温度分别为 1499℃, 990℃和 800℃。根据溶解度先后顺序, 试验钢中的 N 元素全部以 TiN 的形式与 Ti 结合, 因此在理论上不含有 VN 沉淀; 此外, 大尺寸的 TiN 粒子(微米级)在实验温度范围内无法溶解, 在随后的热处理过程中也无法重新析出。综合上述情况, 这里只讨论 TiC 和 VC 这两种可能存在的沉淀相。

$$\lg[\mathrm{Ti}][\mathrm{N}]_\gamma = 5.4 - 15790/T \tag{3}$$

$$\lg[\mathrm{Ti}][\mathrm{C}]_\gamma = 2.75 - 7000/T \tag{4}$$

$$\lg[\mathrm{V}][\mathrm{N}]_\gamma = 3.46 - 8830/T \tag{5}$$

$$\lg[\mathrm{V}][\mathrm{C}]_\gamma = 6.72 - 9500/T \tag{6}$$

$$[w_{\mathrm{TiC}}]_{\mathrm{TiC}} = [w_{\mathrm{TiC}}]_{\mathrm{total}} - 3.42[w_{\mathrm{N}}]_{\mathrm{TiN}} - 3[w_{\mathrm{S}}]_{\mathrm{Ti_4C_2S_2}} \tag{7}$$

图 6a 给出了试验钢仅经过固溶处理(960℃, 30 min)后的沉淀相粒子形貌及能谱分析。可以看出, 由于固溶温度介于 VC 和 TiC 的溶解温度之间, 在该状态下试验钢中的沉淀相粒子成分主要为 TiC, 从能谱上可以反映出来。正火处理后, 组织中还包含在$\gamma \rightarrow \alpha$相变过程中产生的 VC 相间析出。1 次循环后发现, 此时的沉淀相粒子能谱中同时含有 Ti 和 V 这两种元素的峰, 且 Ti 的峰值很高(图 6b)。这意味着, 在回火过程中 VC 是在原有 TiC 基础上复合析出的。在循环过程中连续淬火使在正火过程中相间析出的 VC 重新回溶, 而在最终回火过程中又依附于先前的 TiC 复合析出。可能的原因是, Ti、V 均属于过渡族金属, 具有极其相似的物理性质和化学性质, 它们的碳氮化物结构也相似。这些因素决定了它们的碳化物能够互溶[18], 从而形成了多元的复杂碳化物(complex carbides)。经各个次数的循环热处理后, 试验钢中的沉淀相种类依然保持不变。由此也可以看出, 在本实验中试验钢中沉淀相粒子密度不会随循环次数的增加而变化。

复杂碳化物平均尺寸与循环次数的关系, 如图 7 所示。可以看出, 复杂碳化物平均尺寸随着循环次数的增多而单调增加。其原因可能是, 随着循环次数的增加累积淬火时间不断上升, 使处于固溶状态的 V 不断增多, 在最后回火过程中复合析出的 VC 也就更多, 因此复合析出物的平均晶粒尺寸也就越大。

2.3 力学性能

本文基于室温抗拉强度 R_m(Resistance max)和冲击吸收功 A_{KU} 评价试验钢的力学性能。主要研究在循环热处理过程中 R_m 和 A_{KU} 随着循环次数的变化规律, 并结合组织特性对力学性能的变化规律进行解释。

从图 7 可以看出, 随着循环次数的增加试验钢 R_m 在第 1 次循环时达到最大, 而后逐渐减低。1 次循环下 R_m 相较于预处理试样(0 次循环)的增加, 是由于试验钢晶粒尺寸的显著减低(见图 4)。虽然此后平均晶粒尺寸随循环次数持续减小, 但 R_m 却呈下降趋势。显然, 在第 1 次循环后细晶强化不再是试验钢

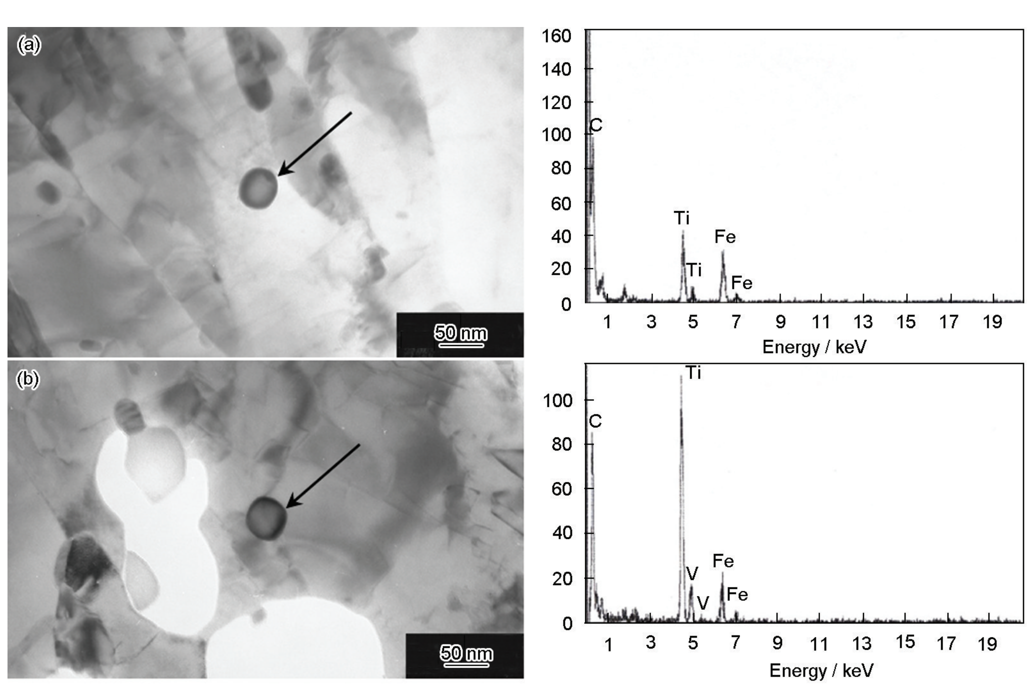


图 6 只经过固溶处理和 1 次循环后试验钢的沉淀相形貌和 EDS 能谱分析

Fig.6 precipitate morphology and EDS analysis of the tested steel subjected to solution (a) and1-cycle (b)

主要的强化机制。另一方面, 试验钢累积淬火时间随循环次数的增加而变长, 从而导致了合金元素固溶量的持续升高, 并且各个循环次数下的试验钢的最终回火条件均相同。因此从弥散析出数量的角度, 试验钢R_m也应该随循环次数的增加逐渐上升。但是事实恰好相反, 因此必须考虑在循环热处理过程中沉淀相粒子对试验钢R_m的影响, 即沉淀强化机制。

因为本实验中复杂碳化物平均尺寸相对较大

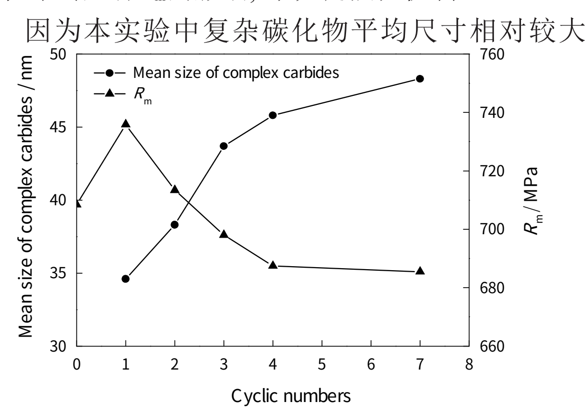


图7　复杂碳化物平均尺寸及试验钢R_m随着循环次数的变化趋势

Fig.7 Variation of mean complex carbide size and R_m with cyclic numbers of tested steel

(图7), 其沉淀强化机制属于Orowan机制, 即在复杂碳化物密度不随循环次数变化(2.2节)的情况下, 其尺寸越小强化效果就越好。另一方面, 随这循环次数(累积淬火次数)的增加位错密度越大, 因此第二相质点对试验钢R_m的影响更加明显, 如图8所示。从图7可见, 第二相质点(即复杂碳化物)平均尺寸随着循环次数的增加单调增大的同时, 试验钢抗拉强度R_m单调减小。由上述规律可知, 试验钢在1次循环热处理后的主要强化机制为沉淀强化, 即复杂碳化物平均尺寸是影响试验钢R_m的主要因素。

结合2.1节关于试验钢各个循环次数下淬火态的组织演变分析试验钢A_{KU}的变化规律, 如图9所示。可以看出, 在第3次循环前主要发生的是原珠光体区域内的奥氏体形核及长大, 且随着循环的继续该区域内晶粒不断细化。与此同时, 作为“软相”的先共析铁素体在试验钢中的比例没有变化, 其对材料的冲击韧性有促进作用。因此在第3次循环前, 随着循环次数的增加试验钢A_{KU}不断上升。从4次循环开始, 虽然试验钢平均晶粒尺寸随循环次数增加继续减小, 但是试验钢A_{KU}开始下降。其原因是, 从4次循环开始试验钢中部分奥氏体晶粒开始向铁素体区域生长, 使先共析铁素体区域随循环次数的增加逐渐减小, 进而导致A_{KU}的逐渐下降。由此可见, 经过该热处理工艺的试验钢其平均晶粒尺

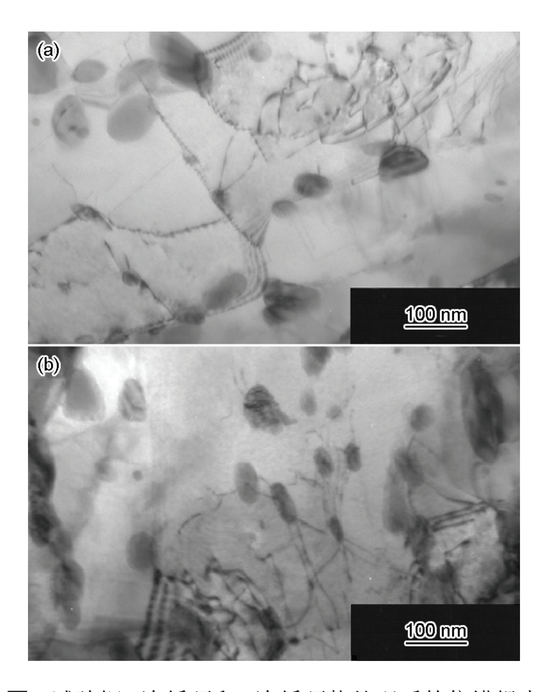


图8 试验钢1次循环和7次循环热处理后的位错组态

Fig.8 Precipitate and dislocation configuration of tested steel (a) 1-cycle; (b) 7-cycle

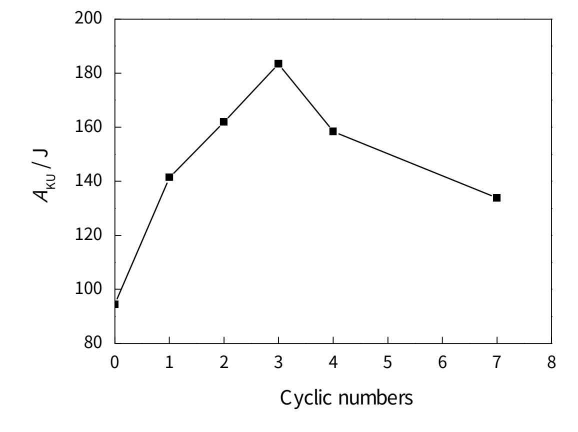


图9 A_{KU}随着循环次数增加的变化趋势

Fig.9 Trendline of A_{KU} with the increase of cyclic number

寸和先共析铁素体比例共同影响A_{KU}的大小, A_{KU}在第3次循环时达到最大(≈184 J)。

3 结　论

1. 对于Ti-V微合金钢, 由于循环热处理的预处理以正火结束, 预处理试样的晶粒尺寸达到了9.4 μm, 且在随后的循环过程中随着循环次数的增加持续减小, 第7次循环时达到4.6 μm, 细化效果十分显著。晶粒的细化方式分为两个阶段, 即第3次循环前原珠光体区域内的局部晶粒细化和第4次循环开始后的整体晶粒细化。

2. 在循环热处理过程中, Ti-V微合金钢中的沉淀相粒子种类为TiC和VC的复杂碳化物, 其密度不随循环次数的增加而变化; 复杂碳化物的平均尺寸

随着循环次数的增加单调增加。

3. 受复合析出物平均尺寸的影响, Ti-V 微合金钢的抗拉强度 R_m 在第 1 次循环之后随循环次数的增加而持续下降。Ti-V 微合金钢的冲击吸收功 A_{KU} 的大小则受平均晶粒尺寸和铁素体相比例共同影响, 随着循环次数的增加先上升后下降, 并在第 3 次循环时达到峰值(≈184 J), 韧化效果显著。

参 考 文 献

1 R. A. Grange, Strengthening steel by austenite grain refinement, ASM Trans Quart, **59**(1), 26(1966)

2 B. Smoljan, An analysis of combined cyclic heat treatment performance, Journal of Materials Processing Technology, **155**, 1704(2004)

3 A. Saha, D. K. Mondal, K. Biswas, J. Maity, Microstructural modifications and changes in mechanical properties during cyclic heat treatment of 0.16% carbon steel, Materials Science and Engineering: A, **534**, 465(2012)

4 J. N. Wang, J. Yang, Q. Xia, Y. Wang, On the grain size refinement of TiAl alloys by cyclic heat treatment, Materials Science and Engineering: A, **329**, 118(2002)

5 J. Fernández, S. Illescas, J.M. Guilemany, Effect of microalloying elements on the austenitic grain growth in a low carbon HSLA steel, Materials Letters, **61**(11), 2389(2007)

6 A. I. Fernández, P. Uranga, B. Lopez B, J.M. Rodriguez-Ibabe, Dynamic recrystallization behavior covering a wide austenite grain size range in Nb and Nb-Ti microalloyed steels, Materials Science and Engineering: A, **361**(1), 367(2003)

7 M. Prikryl, A. Kroupa, G. C. Weatherly, S. V. Subramanian, Precipitation behavior in a medium carbon, Ti- VN microalloyed steel, Metallurgical and Materials Transactions A, **27**(5), 1149(1996)

8 R. D. K. Misra, H. Nathani, J. E. Hartmann, F. Siciliano, Microstructural evolution in a new 770MPa hot rolled Nb- Ti microalloyed steel, Materials Science and Engineering: A, **394**(1), 339 (2005)

9 P. A. Manohar, M. Ferry, T. Chandra, Five decades of the Zener equation, ISIJ international, **38**(9), 913(1998)

10 R. Kumar, *Physical metallurgy of iron and steel* (Bombay, Asia Publishing House, 1968) p.92

11 A. Saha, D. K. Mondal, J. Maity, Effect of cyclic heat treatment on microstructure and mechanical properties of 0.6 wt% carbon steel, Materials Science and Engineering: A, **527**(16), 4001(2010)

12 LV Zheng, REN Xueping, TONG Jianguo, TU Youhuan, Effect of austenitizing temperature on the mechanical properties of quenched and tempered Ti-V microalloyed steel, Journal of University of Science and Technology Beijing, **36**(1), 42(2014)
(吕 政, 任学平, 佟建国, 涂友欢, 奥氏体化温度对调质 Ti-V 微合金钢力学性能的影响, 北京科技大学学报, **36**(1), 42(2014))

13 S. Gündüz, R. C. Cochrane, Influence of cooling rate and tempering on precipitation and hardness of vanadium microalloyed steel, Materials & Design, **26**(6), 486(2005)

14 M. T. Nagata, J. G. Speer, D. K. Matlock, Titanium nitride precipitation behavior in thin-slab cast high-strength low-alloy steels, Metallurgical and Materials Transactions A, **33**(10), 3099(2002)

15 K. Balasubramanian, A. Kroupa, J. S. Kirkaldy, Experimental investigation of the thermodynamics of the Fe-Ti-C austenite and the solubility of titanium carbide, Metallurgical Transactions A, **23**(3), 709 (1992)

16 Z. Morita, T. Tanaka, T. Yanai, Equilibria of nitride forming reactions in liquid iron alloys, Metallurgical Transactions B, **18**(1), 195 (1987)

17 K. Narita, Physical chemistry of the groups IVa (Ti, Zr), Va (V, Nb, Ta) and the rare earth elements in steel, Trans ISIJ, **15**, 145(1975)

18 A. Pandit, A. Murugaiyan, A. S. Podder, A. Haldar, D. Bhattacharjee, S. Chandra, R. K. Ray, Strain induced precipitation of complex carbonitrides in Nb- V and Ti- V microalloyed steels, Scripta Materialia, **53**(11), 1309(2005)

